



## 特 許 願

昭和49年6月2日

特許庁長官 大 藤 英 雄 殿

## 1. 発明の名称

固形燻蒸剤組成物

## 2. 発明者

住所(通称) 福岡県北九州市若松区弥生町17番10号

氏名 國 生 義 信 (ほか1名)

## 3. 特許出願人

住所(通称) 東京都千代田区丸の内二丁目1番2号

名称(氏名) (004) 旭硝子株式会社

代表者 山下 秀 男

## 4. 代理人

住所 東京都港区芝西久保塚川町6番地5号

第二岡田ビル 電話(584) 1894

氏名 弁護士(7179) 内 田 明 (ほか1名)

49-088010

## 明 細 書

## 1. 発明の名称 固形燻蒸剤組成物

## 2. 特許請求の範囲

低沸点燻蒸剤、高沸点燻蒸剤、粉塵状燻蒸剤およびゲル化剤を含むことを特徴とする固形燻蒸剤組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は固形の燻蒸剤組成物に関するものであり、特に、土壌燻蒸用の取り扱いの容易な固形の燻蒸剤組成物に関するものである。

燻蒸剤は、殺虫・殺菌・殺草等の目的のため、広く使用され、特に、倉庫等の密閉室内の害虫、土壌内の害虫の撲滅の目的に使用される。燻蒸剤は使用時はガス状であり、この貯蔵保管等では液体あるいは圧縮ガス状である。通常はボンベに保管され、液あるいはガス状態で存在している。使用時にはこれをガス化し、このガスを一定濃度以上一定時間保持して、殺虫・殺菌・殺草を行う。

従来、土壌の燻蒸においては、効果的な燻蒸

⑩ 日本国特許庁  
公開特許公報

⑪特開昭 51-19133

⑫公開日 昭51.(1976) 2.16

⑬特願昭 49-88016

⑭出願日 昭49.(1974) 8.2

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号

7167 49  
7167 49

## ⑮日本分類

3D F81  
3D F4⑯ Int. Cl<sup>3</sup>A01N 7/04  
A01N 17/02

方法が知られていなかった。従来行われていた方法は、地面をビニルフィルム等で覆い、この中に燻蒸剤ガスを導入するか、あるいは、高沸点の燻蒸剤を土壌内に投入する方法しかなかった。前者の方法によれば、燻蒸ガスは土壌の表面の層には浸透するが、土壌の奥層に浸透させることは困難であり、また、表面の覆いが必要であること、覆いを取り除いた後のガスの逸散が速やかで不経済であること等の欠点を有している。後者の場合は、注入のために特別の注入装置が必要であること、常態でガス状の燻蒸剤は使用が困難であること、注入には多くの手間と時間を必要とすること等の欠点を有していた。

これらの問題の解決には、燻蒸剤を固形化することが有利である。即ち、固形の燻蒸剤を任意の場所に埋め込み、この燻蒸剤が土中で徐々にあるいは速やかにガス化し、土壌を燻蒸することができれば、上記の欠点をすべて解消し、しかも常態で固形であるということ、取り扱

いが極めて容易である。このため、本発明者は、従来の燻蒸剤を固形化するため種々の研究検討を行った結果、次のような燻蒸剤組成物を見出した。即ち、本発明は低沸点燻蒸剤、高沸点燻蒸剤、粉末状燻蒸剤およびゲル化剤を含むことを特徴とする固形燻蒸剤組成物である。

本発明の組成物は安定なゲル状固形物であり、常温で高沸点燻蒸剤は勿論、低沸点燻蒸剤も気化することなく、数ヶ月以上保存しうる。本組成物を土壌中に投入すると、粉末状燻蒸剤に吸着されている燻蒸剤が土壌中の水分により脱着される。この脱着は蒸気と反応であるため、燻蒸剤は土壌中に徐々に拡散し、土壌を均一にしかも長期間燻蒸できる。燻蒸剤の土壌中の濃度を減らすには、投入量の調節や水分の調節によつて行うことができる。また、燻蒸剤の調節も投入量の大きさの調節で行うことができる。即ち、同一投入量であっても、小塊で投入すれば燻蒸剤は速く気化し、大きな塊では小塊に比較して表面積が小さいので気化が遅い。

ルイナゲル、モノレキニラシーブなどがある。その中でも、シリカゲル・アルミノシリケート、活性炭が有効であり、特にシリカゲルは吸着性能が高く有効である。また、シリカゲルに親油化処理を行ったものは、特に、本発明の燻蒸剤として有効である。

シリカゲルの処理は、シリカゲル中にアルキル基などの親油性基を導入することにより行なわれる。シリカゲル中に含まれるシラノール基は、アルコールや有機酸と反応してエステルとすることができる。アルキル基がシリカゲル表面に反応するとシリカゲル表面は極性が減少して親油性が増大する。また、シリカゲルの親油化処理としてはその他有機ケイ素化合物処理あるいはフッ素化合物処理などがある。

シリカゲルをアルコールでエステル化する方法は、 $\Delta 80^\circ\text{C}$  などの酸性触媒、苛性カリなどのアルカリおよび必要により臭化ブチルなどの置換性ハロゲン基を含む有機化合物を含有するアルコール中にシリカゲルの粉末を加え、加熱下

特開 昭51-19133 公

低沸点燻蒸剤としては、沸点が $50^\circ\text{C}$ 以下の燻蒸剤であり、臭化メチル、エチレンオキシド、ホスゲンなどがある。特に臭化メチルは沸点が低く、人体等に対する毒性が低く、しかも殺虫殺菌効果が大いなどの理由により、最も好ましい低沸点燻蒸剤である。高沸点燻蒸剤としては、沸点が $50^\circ\text{C}$ 以上の燻蒸剤であり、たとえば、EDB（二臭化エタン）、クロルピクリン、D-D（二塩化プロピレン、二塩化プロペン、その他炭素数の多様な臭化水素化合物）、オクタブロマイド、アリルブロマイド、プロパイルブロマイドなどがある。特に、EDBは毒性が低く、殺虫殺菌効果が大きく、臭化メチルと組み合わせると特に有効性を発揮する。

粉末状燻蒸剤としては、表面積の大きい多孔質物質であり、低沸点燻蒸剤に対する吸着能力が高く蒸気圧降下作用の大きいものが好ましい。特に、親油性の高い燻蒸剤あるいは、親油化処理を行つた燻蒸剤が好ましい。吸着剤としては、シリカゲル、アルミノシリケート、活性炭、ア

に反応させてシリカゲルをエステル化する。得られた液を乾燥することにより親油性の向上した粉末シリカゲルを得ることができる。

ゲル化剤としては、炭素あるいはその他の用途に通常使用される陽イオン界面活性剤等のゲル化剤が使用できる。特に、ステアリン酸、ナフテン酸、ヘキソ酸などの有機酸類の金属塩からなる金属石ケン類が有効である。

本発明の組成物には、さらに種々の補助剤を加えることができる。特に溶媒としての補助剤、たとえば、分散剤、溶媒、希釈剤、増量剤、界面活性剤等を適時使用することができる。また、必要により農薬補助剤以外の補助剤も加えることができる。農薬補助剤として、特に、分散剤と溶媒とは必要とされる場合が多い。分散剤としては、陽イオン界面活性剤が有効であり、フオスフォニウム塩、第四アンモニウム塩、アミン塩、トリメチルアンモニウム塩、スルホニウム塩などが有効であり、特にフオスフォニウム塩や第四アンモニウム塩が適当である。溶媒としては脂肪

炭酸化水素、芳香族炭酸化水素あるいはそれらの誘導体などの揮発剤を溶解しうる溶媒であり、たとえば、クロソシン、灯油、ベンゼン、トルエン、キシレンなどを多くのもので使用可能である。

本発明組成物中の各成分の割合は特に限定されるものではない。しかし、好ましくは、粉末炭化剤/低沸点揮発剤の重量比は1.5以上、特に1.0以上であるのが良い。たとえば、炭酸化処理された粉末シリカと臭化メチルを使用する場合、粉末シリカ/臭化メチルの重量比は約1.5以上が好ましい。その理由は、粉末シリカ/臭化メチルの重量比が1.5～2.0において、本発明組成物の蒸気圧が急激に低下するからである。即ち、重量比1.5において45 mm Hgの圧力を有するものが2.0において、約30 mm Hgの圧力に低下する。その他の成分の割合についても、4成分の割合は低沸点揮発剤1～20重量部、特に5～15重量部、高沸点揮発剤20～80重量部、好ましくは50～70重量部、炭化剤3～40重量部、好ましくは10～50

の丸盛プラスチックに取り、80～95℃で10時間反応させた。反応液を通過し、風乾後、110℃で10時間乾燥し、さらに140～160℃で2時間活性化して、シリカゲルのブチルエステルが得られた。

粉末シリカゲル(200メッシュ以下)	50g
エチレンジリコール	200ml
エチレンブROMヒドリン	5ml
無水塩化アルミニウム	0.5g
固形苛性カリ	1.2g

以上の組成をAと同様に反応させて、シリカゲルのエチレンジリコールエステルが得られた。

このようなエステル化による炭酸化処理には種々の1価あるいは多価アルコールを使用しうる。炭化剤はルイス酸などの炭化触媒、アルカリとしてはアルカリ金属またはアルカリ土類金属の炭化物あるいは水化物が使用される。反応にハロゲン含有化合物は、必ずしも必要ではないが、その添加により反応が促進される。これらには、臭化メチルのようなハロゲン化炭化

特開 昭51-19133(3)

重量部、ゲル化剤を1～15重量部、好ましくは0.5～10重量部の組成が適当である(但し、4成分以外の成分がある場合はそれを除いた割合)。

以上の説明のように、本発明の固形炭化剤は、低い蒸気圧を有する安定な炭化剤であり、特に土壌の保護に適している。しかも、殺虫殺菌成分として、従来使用されてきたもののみを使用するため、安全性などの性質も従来のものに比較して劣るものではない。以下に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

#### 実施例1

##### (シリカゲルの処理)

A 粉末シリカゲル(200メッシュ以下)	50g
ブチノール	200ml
臭化メチル	5ml
無水塩化アルミニウム	0.5g
固形苛性カリ	1.2g
以上の組成物を連続コンデンサー付500ml	

水素、エチレンブROMヒドリンのようなハロゲンと炭素を含む炭化水素等種々のものを使用しうる。ハロゲンとしては特に臭素が好ましいが塩素あるいはヨウ素も使用できる。

以下の実施例はAに示したシリカゲルのブチルエステルを用いて行われたものである。

##### (固形炭化剤の製造)

臭化メチル	50wt%
BDB	54.5
炭化性粉末シリカ	12.0
2-エチルヘキサン酸アルミニウム (ゲル化剤)	2.0
ベンゼン	10.0
亜リン酸トリメチル (分散剤)	2.5

上記組成割合で、まず臭化メチル、BDB、ベンゼンおよび亜リン酸トリメチルを混合し、この中に炭酸化処理した粉末シリカとゲル化剤を添加した。この組成物は直ちにゲル化し、数ヶ月を経ても変化しなかつた。また、この組成分の蒸気圧は約41 mm Hgであつた。

## 実施例 2 および 3

	実施例 2	実施例 3
臭化メチル	115 wt%	105 wt%
EDB	16.5 "	23.0 "
親油性粉末シリカ	22.0 "	12.5 "
2-エチルヘキソ酸アルミニウム	4.0 "	5.5 "
クロシン	43.7 "	35.0 "
シリコン酸トリメチル	- "	1.5 "

実施例 1 と同様の方法で、固形塗薬剤を製造した。この塗薬剤は、外気温 24 ~ 25 °C においても、臭化メチルが蒸散する程度は少く、大略その 1 ヶ月後の残存率は 85 ~ 95 % であつた。また、これらの蒸気圧は実施例 1 で 3.0 mmHg、実施例 3 で 5.50 mmHg であつた。

## 実施例 4

臭化メチル 12.5 wt%、ブチルジプロマイド 4.2 wt%、親油性粉末シリカ 1.0 wt% および 2-エチルヘキソ酸アルミニウム 7.5 wt% を混

特開 昭51-19133(4)

合してゲル化した固形塗薬剤を製造した。この塗薬剤は溶媒を使用しないため、実施例 1 ~ 3 に比較してより固いゲルとなつた。ただし、溶媒がないため蒸気圧は約 7.5 mmHg であつた。比較例

臭化メチル 12.0 wt%、EDB 2.5 wt%、クロシン 4.2 wt% よりなる組成物を製造した。この組成物は漿状であり、その蒸気圧は約 8.0 mmHg であつた。また、臭化メチル単体の蒸気圧は 12.54 mmHg である。

ただし、これらの蒸気圧の測定（実施例も含めて）は、温度 25 °C において、内容積 1607 cc の丸底フラスコに試料を約 10 g 取り測定したものである。

代理人 内 田 明  
代理人 萩 原 亮 一

## 5. 添付書類の目録

(1) 明 細 書 1 通

----- 1 通 ----- 1 通

(2) 委 任 状 1 通

## 4. 前記以外の発明者、および代理人

## (1) 発 明 者

住所 福岡県北九州市若松区原町 12-1-11  
氏名 荒 井 孝 子

## (2) 代 理 人

住所 東京都港区芝浦久保根川町 6 番地 5 号  
町二丁目 田 中 亮  
氏名 弁護士 (7284) 萩 原 亮 一